⑩日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-34032

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)2月18日

C 08 J C 09 D 7/04 3/78

7446-4F 6516-4J CEW

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

図発明の名称

フツ素樹脂被覆用組成物

创特 願 昭59-154969

砂出 願 昭59(1984)7月25日

砂発 明

正

武 長岡京市柴の里1-84

の発 明 ·**永**

武 茂

典

茨木市中穂積2-8-26

砂発 井

大阪市住吉区住吉1-14-19

の出 ダイキン工業株式会社 砂代

大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

弁理士 三枝 英二 外2名

木

発明の名称 特許請求の範囲

- フツ素樹脂、該フツ素樹脂の重量を基準とし てそれぞれ1~10重量%(有効成分換算)の シリコーンエマルジョン、1~40重量%のノ ニオン系界面活性剤及び/又はアニオン系界面 活性剤、並びに必要に応じ避量の水を含有する ことを特徴とするフツ素樹脂被覆用組成物。
- Ala Oa、マイカ、タルク、クレー及びガラ スからなる群より選ばれた少なくとも1種のリ ン片状体である特許欝求の範囲第1項記載の被 實用租成物。
- ノニオン系界面活性剤が、構造式R゚ 〇 -(CH₂ CH₂ O) n H (但しR ! は飽和又は 不飽和のアルキル基;nは3~5の整数である) で示されるアルキルフェノール型界頭活性剤ま

たはR¹-C-O-(CH2CH2O)nH

(R」及び P は上記に同じ)で表わされるエス テル型界面活性剤である特許請求の範囲第1項 記載の被職用組成物。

アニオン系界面活性剤が構造式 R² - (COOM) n′(但しR² は炭素数 2 ~ 2 2 の 炭化 水素 または フツ 素 含有 炭化水素 ; n ′ は 1 ~ 4 の整数; M は H 、N H 』、N a 又 はKを示す)で表わされるカルボン競系界面活 性剤である特許請求の範囲第1項記載の被覆用 租成物。

発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は膜構造材の保護、被覆に使用されるフ ツ素樹脂被種用組成物に関し、さらに詳しくは耐 摩耗性、耐屈曲性及び逾膜強度に優れたフツ素樹 監被糧用組成物に関する。

従来の技術

テント材あるいはエア・ルーフ等の空気構造体 に用いられる説構造材として、テトラフルオロエ チレン重合体で被覆されたガラス布または金属布

34 開昭 61-34032(2)

が近年開発された。しかしながら斯かる被覆布は、 機物を構成する糸と糸との間の隙間(いわゆるウ インド)をテトラフルオロエチレン重合体では封 じ得ず、また地割れ、クラツクを生じ易く、機密 性を必要とする構造体には使用することができない。

斯かるテトラフルオロエチレン重合体による被 種用組成物の欠点を解決する手段として、いらの かの試みがなされている。すなわち、これらの従 来技術はいずれも織物を構成する系と系とのウイ ンドを埋める手段として、ガラスピーズ、ガラス パルプ等の充塡材をフツ素樹脂ディスパーション へ配合して使用するものである。

別えば特開昭 4 9 - 1 3 4 9 6 号公報には、 7 . 5 μ以下のガラスピーズを 3 0 ~ 4 0 選量 % / ポリテトラフルオロエチレンを好ましい配合割 合として用いることが示されている。同公報によ ると、この方法はフツ素樹脂単独でのコーティン グに比べると加工性が向上するとされ、その理由 はガラスピーズがウィンドへ選択的に 旋れ込みこ れを増かけするためと説明されている。またこの 現象は雲母等の微小板タイプの充填材には起らず 耐クラツク性向上には番与しないと説明されてい る。目い換えれば無充填のフツ素樹脂ディスパー ジョンでは加工不可能であり、布への加工がガラ スピーズを配合する事で可能となつたということ である。しかしながら、一方では同公報でガラス ヒーズを充塡して向上したとする強度の耐クラツ ク限界膜厚については含及されておらず、被覆の 回数は10~20回又はそれ以上多いこともある と記載されており、このことは一被覆当りの膜序 がかなり薄いことを示唆している。因みに、目標 とする説序を例えば800με とするとこの程度 の関係を掛ようとするには、多くの被覆回数を要 し、コスト面からは未だ極めて不利である。一般 にフツ素樹脂デイスパージョンへ充塡材と濃化材 を混合しただけでは、強膜の耐クラツク性は大巾 には向上しないことは当業界では周知の事実であ り、上記の公知例はこのことを確認しているに過

さらに耐クラック性を向上させる充填材として ガラスピーズ、ガラスパルプの代りに機様状々 ケイ酸カリウムを使用する方法が特開昭54ー 150454号公報に示されている。しかしここ で耐クラック性は向上するとしながらも、そのグ ラック限界膜厚は示されていない。これら充填が だけでは遠膜の耐クラック性の大幅な向上が違成 されていないことは前記の通りである。

一方、物性上より見ると前記の公知例では耐摩 耗性、屈曲性及び強膜強度が改善されたとしなが ら、いずれもどの程度の改善がなされたか不明である。さらに強膜の非汚染性、非粘着性の観点はり 観ると上記公知例における充填剤はいずれも関材の表面はざらつきを形成し、 せつかくのフッ素 樹脂の持つ良好なすべり特性、非粘着性等の特性 を低下させ商品価値を下げる要因となつている。

発明の目的、構成及び効果

本発明の目的は上記の如く従来のテトラフルオロエチレン重合体被復組成物の有する欠点を解消し、耐クラック性、耐寒被浸透性並びに塗膜物性にすぐれたフツ素樹脂被復用組成物を提供することにある。

即ち、本発明によりフツ素樹脂、該フツ素樹脂の風量を基準としてそれぞれ1~10重量%(有効成分換算)のシリコーンエマルジョン、1~40重量%のリン片状無機物、3~10重量%のノニオン系界面活性材及び/又はアニオン系界面活性材及び/又はアニオン系界面活性材及び/又はアニオン系の面活性剤、並びに必要に応じ遊量の水を含有することを特徴とするフツ素樹脂被藺用組成物が提供される。

特開昭61-34032(3)

ルフエノール系の化合物ではエチレン付加モル数が6以下で非常に親油性の強い非イオン系界面活性剤との担合せが準性の強い非イオン系界面活性剤との担合せが難けられる。特に好ましい具体例として、ノニオン系界面活性剤として構造式RIー 〇 ー Oー は飽和のアルキル経、n は3~5の整数である。たのアルキルフェノール型界面活性剤また

はR¹ および n は上記に同じ)で表わされるエステル型界面活性剤が、またアニオン系界面活性剤を式R² ー(COOM)n′(式中、R² は炭素数2~22の炭化水素またはフツ素含有炭化水素;n′は1~4の整数;MはH、NH。、Na又はKを示す)で表わされるカルボン酸系界面活性剤が挙げられる。

本発明の組成物を調製するに当り、フツ素樹脂は入手の容易性から水性分散液を使用するのが便

これらのフツ素樹脂は通常濃度30~70重量 %の水性分散液として容易に入手することができる。

本発明に用いるシリコーンエマルジョンは次式

$$R - Si - O + Si - O + Si - R$$

$$R - Si - O + Si - R$$

(式中、 R はアルキル基、 フェニル基、アルコキ シ基、 フェノキシ基又は H を示す)

で 表わされる シリコーンを ノニオン系 又はアニオン系の乳化剤を用いて水に分散させた白色乳 濁液である。

リン片状無限物としてSi O 2 、 Ti O 2 、 A ℓ 2 O 3 、 マイカ、タルク、クレー、ガラス等 のリン片状物質が用いられ、通常その平均粒径は 1 ~ 8 O μ m 、 比重 1 . 8 ~ 3 . 5 を有する。

ノニオン系界面括性剤としては、一般に室温 (2〇~25℃)に於て水溶性のもの及び不溶性 の非イオン界面括性剤のそれぞれ1種又はそれ以 上を組合せて使用する。その一例として、アルキ

利である。フツ素樹脂以外の各成分はフツ素樹脂分散液中のフツ素樹脂の重量を基準として下記の割合で配合される。

リン片状無機物は1~40重量%、好ましくは5~30重量%、配合される。1重量%未満では耐摩耗性の向上が果せず、又環境液の浸透防止の上からも好ましくない。40重量%を超えると透光性、機械的強度が低下する。

ノニオン系界面活性剤は3~10重量%、好ましくは5~8重量%、配合される。3重量%未満では生成する水性分散液の機械的安定性が悪くなり充填剤の沈降を防ぐことができず、10重量%を超えると熄成後も分解物が残り被膜が褐色に着色する。

特別昭61-34032(4)

本発明に係るフツ素制脂被費用組成物は、シリ コーンエマルジョンを、ノニオン界面活性剤ある いは、アニオン界面活性剤と共に配合する事によ り、塗膜の耐クラツク性を向上させ、特別の無機 充塡材の助けを借りることなく、ガラスクロスの ウィンドを容易に埋める事ができるものである。 さらにリン片状無機物を添加する事により、無気 加組成物に比べ、強料コストの低減、耐摩託性の 向上、適度のたわみ性(屈曲性)の付与、さらに 雨水等環境液の浸透を防ぐ等に優れた特性を有す る。また他の充塡材である球状無機充塡材たとえ ばガラスピーズ・ガラスパルプ等、あるいは無定 形充塡材等を抵加した組成物に比べると、塗膜の 引張強度、耐摩耗性、環境液の浸透防止等の特性 に優る組成物である。もちろん本発明組成物の必 須成分の他に、着色のための各種顕料や充塡材の 分散性、フツ素樹脂との親和性を向上させるため のシランカップリング剤等の凝加は必要に応じて 可能である。

本発明に係るフツ素樹脂被獲用組成物はシリコ

ーンエマルジョン及びリン片状無機物の配合によって、ウィンドを完全に埋めることができ、すぐれた耐クラツク性ならびに耐候性を示すと共に光 透過性及び耐摩耗性にも優れている。

寅 施 例

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに説明する。以下「%」は別記しない限り「重量%」を示し、フツ素樹脂以外の成分の配合量はすべてフツ素樹脂の重量を基準とした重量%を以て示すものとする。

尚、ガラスクロスは、下記仕様のものを使用した。

機り方 単機雑径 糸密底 厚 さ (本/25mm)

	(デニール)	径	稗	(88)	
(A) 平	# 150	24	20	0.50	
(B) 平	XX 75	20	15	0.45	

実施例1

ポリテトラフルオロエチレン60%水性分散液 (ノニオン系界面活性剤:トライトンX - 1 0 0

(ロームアンドハース社製) を6%含有)にノニケン系界面活性剤:エマルゲン905とエマルゲン810の10/1(重量比)の混合物(とちロースを登場)を2%(ポリテトラフルオロースを受けるの形分盤量が、以下同様)、及びシリコーサンエマルジョンTSM630(東芝シリコー・戦器のようを10%を100の影響を10%の割合ででは250cpの粘度を有していた。

上記分散体を下記の手順でガラスクロス(A) に含浸した。

- (i) ポリテトラフルオロエチレン 6 0 % 水性分 散体をプライマーコートとして 1 回含浸し 3 8 0 でにて焼成する
- (ii)上記含浸物を本発明の上記分散体の中へ浸 液し含浸を行ない、乾燥し焼成する
- (iii) (ii) の含浸、乾燥、焼成の工程を3回く り返し、ポリテトラフルオロエチレン膜厚(片 面)約150μm の含浸物を得た。

得られたポリテトラフルオロエチレン含機ガラスクロスを、顕微鏡下で観察するとクラック、ピンホールが無いきれいな膜であることが確認された。また膜の外観も非常に滑らかであつた。

実施例2

実施例 1 の ノニ オン 系 界 面 性 剤 エ マ ル ゲ ン 9 0 5 / 8 1 0 混 合 物 の 代 り に ノニ オ ン N S ー 2 0 4 5 (日 産 化 学 鍵 製) を 2 % 、 タ ル ク の 代 り に ガ ラ ス フ レ ー ク C C F ー 3 2 5 (日 本 板 硝 子 ㈱ 製) を 1 5 % 使 用 す る 他 は 実 施 例 1 と 全 く 同 様 に して 水 性 分 散 体 を 得 た 。 粘 度 は 3 2 0 c p で あ つ た 。

次に上記水性分散体を実施例1と同様の工程で ガラスクロス(Α)に含浸し、膜厚160μ m の 含浸物を得た。

この含度物も顕微鏡下の観察によりクラック、 ピンホールがなく、逾膜表面が滑らかであること を認めた。

実施 例 3

実施例 1 のタルクに代えてリン片 ボケイ酸カルシウムフローライトM (徳山曹達錦製)を 1 5 %、

特別昭61-34032(5)

シリコーンエマル ジョン TSM 6 3 0 に代えてシリコーンエマルジョン К M 7 2 2 (信越シリコーン 辨製)を 1 0 % 添加した他は実施 例 1 と同様にして水性分散体 (粘度 2 8 0 op) を得た。

上記分散体を実施例1と同様の方法でガラスクロス (B) に含張し誤厚170μmの含複物を得た。

符られた含覆物の顕微鏡観察の結果は上記実施 例と1と同様であつた。

実施例4

ポリテトラフルオロエチレン 6 0 % 水性分散液 (6 %のトライトン X - 1 0 0 を含有)に、アニオン界面活性剤 D S・1 0 1 (ダイキン工業制製)を 2 % 泰加し、さらにシリコーンエマルジョン K M 7 2 2 (信越シリコーン勝製)を 1 0 % 添加した。これを撹拌しながらタルク 8 0 (東洋化成 開製)を 1 0 %の割合で混入し分散させた。 得られた分散体の粘度は、 2 2 0 cpであつた。

上記分数体を実施例 1 と同様の手順でガラスクロス (A) へ合後しポリテトラオロエチレン機序

本含浸物は顕微鏡観察下、多異のクラツク、ピンホールが図められた。またその膜厚表面は非常にザラついていた。

比較例3

ポリテトラフルオロエチレン 6 0 % 水性分散体へ、ノニオン界面活性剤エマルゲン 9 0 5 / エマルゲン 8 1 0 (花玉石けん瞬製) (重量比 10 / 1 の混合物) 7 2 %を添加し、さらにシリコーンエマルジョンLE- 4 5 (日本ユニカー開製) を5 % 蒸加した。これを撹拌しながらさらにガラスピーズ (GB-210;東芝パロティーニ開製) を2 0 % 凝加して、粘度 2 3 0 0 p の 水性分散体を得た。

この分数体を実施例1と同様の手順でガラスク

1 4 0 μ m の合復物を得た。得られたポリテトラフルオロエチレン合浸クロスは、クラツク、ピンホールのない、 きれいな膜であつた。また膜の外観も非常に滑らかであつた。

比較例 1

実施例1のタルクの代りに、無定形状の石英ガラス(シリカ105:電気化学工業機製)を5%及びシリコーンエマルジョンTSM630の代りにシリコーンエマルジョン(LE-45:日本ユニカー機製)を5%酸加した以外は実施例1と同様にして水性分散体(粘度300cp)を得た。

上記分散体を実施例 1 と同じ方法によりガラスクロス (A)に含複し、膜厚 1 5 0 μ m の含複物を報た。

この含長物を顕微鏡下で観察したところ、クラック及びピンホールは無かつたが、塗膜表面は若 干のザラつきがあつた。

比較例2

ポリテトラフルオロエチレン60%水性分散体へ、ノニオン系界面活性剤エマルゲン905を2

ロス(A)へ含浸しポリテトラフルオロエチレン 膜厚140μm の含浸物を得た。 符られた含浸物 は、顕微鏡観察下クラツク、ピンホールのないこ とが確認された。 しかし膜表面にはザラつきが確 駆された。

実施例1~4及び比較例1~3の各組成物の途 膜の物性を、下記項目について拠定し、本発明品 がいずれの試験項目においても優れていることを 確認した。なお、各試験は原則として5回づつ行 ない、その平均値を結果として示した。

(1) 遠膜の耐クラック性及び平滑性

各組成物を、ガラス板上へドクタープレードにて遠載し、次いでこれを風乾する。乾燥後さらに380℃のオープン中で10分間焼成して得られた嫩膜を顕微鏡下にて複繁しクラツク、ピンホールを調べた。また、平滑性は、手の感触により判定した。その結果を第1衷に示す。

第 1 表

	クラツク性ピンホールの有無			平滑性
膜摩(μ■)	10	50	200	1
実施例1	無	無	無	良
実施例2	無	無	無	良
実施例3	無	無	無	良
実施例4	無	無	無	良
比較例1	無	無	無	ザラツキ
比較例2	無	クラツク多発	大きなクラツ	ザラツキ
		1	ク発生	
比較例3	無	無	無	ザラツキ

(2)耐摩耗性

実施例1~4及び比較例1~3で得られたガラスクロスを10㎝角に切断し、中心に直径6㎜の孔をあけた。次に1.5㎜板厚のA0板を同様の形状に作成し、これに前記ガラスクロスを両面粘着テープにて貼り付け試験片として、デーバー摩耗試験を行なつた。その結果を第2表に示す。

試験機: 确束洋精機製作所製

摩耗輪: CS-17

囲を第3表に示す。

翘定条件

別定機 M I T : 附東洋精機製作所製荷 重 (張力) : 1 . 5 kg/ 1 O mm

第 3 表

サンプル	切断までの屈曲回数
実施例1	18000~20000
実施例2	18000~20000
実施例3	18000~20000
実施例4	18000~20000
比较例1	8000~10000
比较例2	6000~ 8000
比較例3	6000~10000

(4)引强強度、伸度

実施例 1 ~ 4 、比較例 1 ~ 3 で 得られた水性分散体をガラス板上へフローコート し、これを風乾した。乾燥後 3 8 0 ℃のオープン中にて 1 0 分間焼成し、厚み約 5 0 μ m のフィルムを得た。比較例 2 は、耐クラツク性が低いため、フローコート

荷 贯: 1. Okg

回転数:5000回転(70rpm)

摩耗輪は1000回毎に再生して使用した。

第 2 表

	摩耗量(g)
	
実施例1	0.085
実施例2	0. 095
実施例3	0.090
支施例4	0.090
比較例1	0. 120
比較例2	0. 120
比較例3	0. 120
~~	0. 120

(3)耐屈曲性

実施例1~4、比較例1~3で得られた各水性分散体を実施例1と同じ方法でガラスクロスAに含浸処理し、この被額物より10mmのにサンプルを切り出した。このサンプルを屈曲試験機MITに装着し、耐屈曲性を製定した。同じ測定を各サンプルについて5回行ない、結果のバラッキの範

1回当りの膜厚を8~9μm とし、コート→焼成のサイクルを5回として約40μm のフイルムを得た。

斯くして得られた各サンプルを下記条件で測定 した。

期定条件:

引張試験機:翻島津製作所製オートグラフDS

- 5 0 D

引張速度: 5 O mm/min

第 4 弗

サンプル	引張破断強度 (kg/cm²)	伸度(%)
実施例 1	180	220
実施例2	160	220
実施例3	175	230
実施例4	180	220
比較例1	150	210
比較例2	100	110
比較例3	110	130

以上各試験結果より、本発明のリン片状無機配合のポリテトラフルオロエチレン膜が、球形の充

頃剤 (例えばガラスピーズ等)配合の膜に比べい 構築材用膜に必要な物性に優れている事が認められる。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



手 統 補 正 書(自発)

阳和59 年 1 2 月 1 4 日

特許庁長官 忠 賀 学 殿

1. 事件の表示 昭和59 年 特

施第 154969 玛

発明の名称
 フッ素樹脂被獲用組成物

3. 補正をする者

郵件との関係 特許出額人

(285) タイキン工業株式会社

4. 代 理 人

大阪市東区平野町 2 の10 状の餡 ビル 電話06-203-0941(代)

5521) 弁理士 三 枝

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

明細書中「特許請求の範囲」の項及び

7. 袖 正 の 対 象 明細審中「特許請求の範囲」 「発明の幹細な説明」の項

8. 補正の内容

別紙器附の通り

納 正 の 内 第

- 1 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- 2 明細告第2頁第5行「R² (COOM)_n,」を 「R² - (COOM)_n,又はR² - (SO₃M)_n,」

と訂正する。

- 3 明細容第4頁第16行「流化材」を「適化剤」 と訂正する。
- 4 明細書第6頁第17行「活性材」を「活性剤」と訂正する。
- 5 明細審第9頁下から第7行「R² (COOM)_n,」
 を「R² (COOM)_n,又は R² (SO₃M)_n,」
 と訂正する。
- 6 明細 都第10頁第11行「5~30」を 「2~30」と訂正する。
- 7 明湖雷第10頁第18行「充填剤」を「充填 材」と訂正する。
- 8 明細書第14頁第8行「2045」を 「204.5」と訂正する。

- 9 明細書第19頁第1表の膜厚の欄の記載中、 「200」を「100」と訂正する。
- 10 明期舎第23頁第1行「填剂」を「填材」 と訂正する。

(以上)

特許闘求の範囲

- ① フツ窓樹脂、散フツ窓樹脂の低低を基準としてそれぞれ!~10m盤8(有効成分換算)のシリコーンエマルション、1~40mm8のリン片状無機物、3~10m盤8のノニオン系界面活性剤及び/又はアニオン系界面活性剤及び/又はアニオン系界面活性剤及び/又はアニオン系界面活性剤及び/又はアニオン系界面活性剤、並びに必要に応じ速量の水を含有することを特徴とするフツ紫樹脂被後用組成物。
- ② 該リン片状無機物が SiO₂、 TiO₂、 Al₂O₃、 マイカ、タルク、クレー及びガラスからなる群 より選ばれた少なくとも1 種のリン片状体である特件請求の範囲第1項配載の被覆用組成物。
- ③ ノニオン系界面活性剤が、楔査式 R¹-0-(CH₂CH₂O) nH (但し R¹ は飽和又は不飽和の アルキル茎; nは 3 ~ 5 の整数である)で示されるアルキルフェノール型界面活性剤または O
 R¹-C-O-(CH₂CH₂O) nH (R¹ 及び n は上

- 特別昭61-34032(8)記に同じ)で設わされるエステル型界面活性剤である特許翻求の範囲第1項記載の被選用組成物。
- Pニオン系界面活性剤が構造式
 R²-(COOM) n' 又は R²-(SO₃M) n' (但し R² は炭素数 2 ~ 2 2 の炭化水素またはフツ菜含有炭化水素; n' は1~4の整数; M は H 、 NH₄、Na 又は K を示す)で扱わされるカルボン酸系界面活性剤である特許請求の短囲第1項の被破用組成物。

UNEXAMINED JAPANESE PATENT PUBLICATION No. JP-A-61-34032 (Translation-in-part)

[Title of the Invention]

FLUORINE-CONTAINING RESIN COATING COMPOSITION

[Claims]

- 1. A fluorine-containing resin coating composition, characterized by comprising a fluorine-containing resin and based on a weight of the fluorine-containing resin, 1 to 10 % by weight (converted based on effective components) of silicone emulsion, 1 to 40 % by weight of scaly mineral, 3 to 10 % by weight of nonionic surfactant and/or anionic surfactant and as case demands, a proper amount of water.
- 2. The coating composition of Claim 1, wherein said scaly mineral is at least one scaly substance selected from the group consisting of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, mica, talc, clay and glass.
- 3. The coating composition of Claim 1, wherein said nonionic surfactant is an alkyl phenol surfactant represented by a structural formula R^1 -O- $(CH_2CH_2O)_nH$, wherein R^1 is a saturated or unsaturated alkyl group, n is an integer of 3 to 5 or an ester type surfactant represented by:

$$\mathbb{R}^{1}$$
-C=O-(CH₂CH₂O)_nH

wherein R¹ and n are as defined above.

4. The coating composition of Claim 1, wherein said anionic surfactant is a carboxylic acid type surfactant represented by R^2 - $(COOM)_{n'}$ or R^2 - $(SO_3M)_{n'}$, wherein R^2 is a hydrocarbon or fluorine-containing hydrocarbon having 2 to 22 carbon atoms, n' is an integer of 1 to 4, M is H, NH₄, Na or K.

Page 3, Upper right column, Lines 1 to 3

Those fluorine-containing resins are easily obtainable in the form of an aqueous dispersion usually having a concentration of 30 to 70 % by weight.